

**Wasserlösliche Copolymeren von monoethylenisch ungesättigten Polyalkylenoxidmonomeren und mindestens ein Stickstoffatom enthaltenden dipolaren Monomeren**

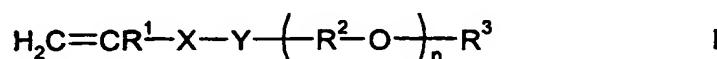
**Beschreibung**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue wasserlösliche Copolymeren, die

- (a) 60 bis 99 Gew.-% mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Polyalkylen-  
oxidmonomers der allgemeinen Formel I

10



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

15 X -CH<sub>2</sub>- oder -C(O)-, wenn Y für -O- steht;  
-C(O)-, wenn Y für -NH- steht;

-O- oder -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, wenn Y für eine chemische Bindung steht;

Y -O-, -NH- oder eine chemische Bindung;

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl;

20 R<sup>2</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenreste, die gleich oder verschieden sowie linear oder verzweigt  
sein können, wobei jedoch mindestens 50% der Reste R<sup>2</sup> für Ethylen ste-  
hen;

R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, Phenyl, p-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl)phenyl oder Wasserstoff;

n eine ganze Zahl von 6 bis 50,

25

- (b) 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtquaternisierten, mindestens ein Stick-  
stoffatom enthaltenden, dipolaren Monomers,

30 (c) 0 bis 39 Gew.-% anderer nichtionischer monoethylenisch ungesättigter Monome-  
re und

- (d) 0 bis 10 Gew.-% anderer anionischer monoethylenisch ungesättigter Monomere

einpolymerisiert enthalten und ein mittleres Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 2 000 bis  
35 500 000 D aufweisen.

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Copolymeren als Dispergiermit-  
tel und Sequestermittel für pigmentierte Materialien, als Zusatz zu Waschmitteln,  
Wäschevorbehandlungsmitteln, Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, Zahnréini-  
40 gungsmitteln und Körperpflegemitteln sowie als Hilfsstoffe für die Textilverarbeitung,  
Papierherstellung und -verarbeitung und Deinkingprozesse.

Nicht zuletzt betrifft die Erfindung Waschmittelformulierungen, die diese Copolymeren enthalten.

- 5 Pigmenthaltige Verschmutzungen, insbesondere solche, die durch die fargebenden Komponenten von Tee, Kaffee oder auch Gras hervorgerufen werden, sind in der Regel nur schwer von textilen und harten Oberflächen zu entfernen. Auch im Bereich der Zahnpflege tritt dieses Problem auf. Weiterhin ist die Entfernung pigmentierter Materialien von Substraten auch in technischen Prozessen, wie Textilverarbeitung, Papierherstellung und -verarbeitung sowie Deinkingprozessen, von Bedeutung. Die bislang für diese Zwecke eingesetzten Mittel sind in der Regel nicht zufriedenstellend.
- 10

In der JP-A-1999/208098 wird die Verwendung von Copolymeren von N-Vinylimidazolen und Methylpolyethylenglykol(meth)acrylaten, die 90 bis 95 mol-% des N-Vinylimidazolmonomers einpolymerisiert enthalten, als Farbstoffrezeptor für die Beschichtung von Ink-Jet-Papieren beschrieben.

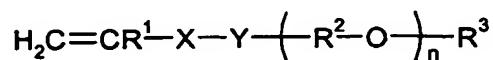
Aus der JP-A-1986/26608 sind wässrige Pigmentdispersionen für Anstrichmittel bekannt, die als Dispergiermittel Copolymeren von 48 bzw. 46 Gew.-% Polyethylen- oder -propylenglykolmethacrylat, 50 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylimidazol und zusätzlich 2 bzw. 4 Gew.-% quaternäre Ammoniumgruppen enthaltender (Meth)Acrylmonomere enthalten.

Auch in der JP-A-2001/31885 werden Dispergiermittel für Pigmente beschrieben, die Copolymeren von N,N-Dimethylaminopropylacrylamid oder N-Vinylimidazol, Methylpolyethylenglykolmethacrylat und 65 bzw. 75 Gew.-%, bezogen auf das jeweilige Copolymer, eines Makromonomers auf der Basis von Polymethylmethacrylat oder eines Methylmethacrylat/2-Hydroxyethylmethacrylat-Copolymers mit jeweils einer endständigen Methacryloylgruppe darstellen.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Polymere bereitzustellen, die sich als Dispergiermittel für pigmenthaltigen Schmutz eignen.

Demgemäß wurden wasserlösliche Copolymeren gefunden, die

- 35 (a) 60 bis 99 Gew.-% mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Polyalkylenoxidmonomers der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X -CH<sub>2</sub>- oder -C(O)-, wenn Y für -O- steht;

-C(O)-, wenn Y für -NH- steht;

5 -O- oder -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, wenn Y für eine chemische Bindung steht;

Y -O-, -NH- oder eine chemische Bindung;

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl;

R<sup>2</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenreste, die gleich oder verschieden sowie linear oder verzweigt sein können, wobei jedoch mindestens 50% der Reste R<sup>2</sup> für Ethylen stehen;

10 n eine ganze Zahl von 6 bis 50,

(b) 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtquaternisierten stickstoffhaltigen dipolaren Monomers,

(c) 0 bis 39 Gew.-% anderer nichtionischer monoethylenisch ungesättigter Monomere und

20 (d) 0 bis 10 Gew.-% anderer anionischer monoethylenisch ungesättigter Monomere

einpolymerisiert enthalten und ein mittleres Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 2000 bis 500 000 D aufweisen.

25 Bevorzugte erfindungsgemäße Copolymeren enthalten als einpolymerisierte Komponente (a) monoethylenisch ungesättigte Polyalkylenoxidmonomere der Formel I, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X -C(O)-;

30 Y -NH- und vor allem -O-;

R<sup>1</sup> Wasserstoff und vor allem Methyl;

R<sup>2</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenreste, die gleich oder verschieden sowie linear oder verzweigt sein können, wobei jedoch mindestens 70%, insbesondere mindestens 85% der Reste R<sup>2</sup> für Ethylen stehen; besonders bevorzugt bedeutet R<sup>2</sup> Ethylen;

35 R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Wasserstoff, insbesondere Wasserstoff und vor allem Methyl;

n eine ganze Zahl von 8 bis 35, vor allem 10 bis 30 und besonders bevorzugt 15 bis 25.

Bei den Monomeren (a) handelt es sich entsprechend Formel I beispielweise um:

- Umsetzungsprodukte von (Meth)Acrylsäure mit Polyalkylenglykolen, die nicht endgruppenverschlossen, einseitig durch Alkyl-, Phenyl- oder Alkylphenylreste endgruppenverschlossen, einseitig aminiert oder einseitig durch Alkyl-, Phenyl- oder Alkylphenylreste endgruppenverschlossen und einseitig aminiert sind, also
- 5 (Meth)Acrylsäureester ((Meth)Acrylate) und (Meth)Acrylamide;
- Vinylether von Polyalkylenglykolen, die nicht endgruppenverschlossen oder einseitig durch Alkyl-, Phenyl- oder Alkylphenylreste endgruppenverschlossen sind;
- 10 - Allylether von Polyalkylenglykolen, die nicht endgruppenverschlossen oder einseitig durch Alkyl-, Phenyl- oder Alkylphenylreste endgruppenverschlossen sind.

Die (Meth)Acrylamide sind dabei bevorzugte Monomere (a) und die Acrylate und vor allem die Methacrylate besonders bevorzugte Monomere (a).

- 15 Als besonders geeignete Beispiele für die Monomere (a) seien genannt:
- Methylpolyethylenglykol(meth)acrylat und -(meth)acrylamid, Methylpoly(propylen-oxid-co-ethylenoxid)(meth)acrylat und -(meth)acrylamid, Ethylpolyethylenglykol-(meth)acrylat und -(meth)acrylamid und Ethylpoly(propylenoxid-co-ethylenoxid)-(meth)acrylat und -(meth)acrylamid mit jeweils 6 bis 50, bevorzugt 8 bis 35, besonders bevorzugt 10 bis 30 und ganz besonders bevorzugt 15 bis 25 Alkylenoxideinheiten, wobei Methylpolyethylenglykolacrylat bevorzugt und Methylpolyethylenglykolmethacrylat besonders bevorzugt ist;

20

  - Polyethylenglykolmonovinylether, Methylpolyethylenglykolmonovinylether und Mono(vinyloxybutyl)polyethylenglykol mit jeweils 6 bis 50, bevorzugt 8 bis 35, besonders bevorzugt 10 bis 30 und ganz besonders bevorzugt 15 bis 25 Alkylenoxideinheiten;

25

  - Polyethylenglykolmonoallylether und Methylpolyethylenglykolmonoallylether mit jeweils 6 bis 50, bevorzugt 8 bis 35, besonders bevorzugt 10 bis 30 und ganz besonders bevorzugt 15 bis 25 Alkylenoxideinheiten.

30

  - Der Anteil der Monomere (a) an den erfindungsgemäßen Copolymeren beträgt 60 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 97 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 96 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 90 bis 95 Gew.-%.

35 Für die erfindungsgemäßen Copolymeren besonders geeignete Monomere (b) sind N-Vinylactame, N-Vinylimidazole, Vinylpyridine, N-Vinylamide und basische Ester und Amide von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren.

Im einzelnen seien als Beispiele für besonders geeignete Monomere (b) genannt:

- N-Vinylactame von Lactamen mit 5- bis 7-gliedrigen Ringen, wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam und N-Vinyloxazolidon;
- 5 - N-Vinylimidazole, d.h. N-Vinylimidazol selbst und seine Derivate, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylderivate, wie N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol, N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin und N-Vinyl-2-ethylimidazolin;
- 10 - Vinylpyridine, wie 4-Vinylpyridin und 2-Vinylpyridin;
- N-Vinylamide von gesättigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Carbonsäuren, wie N-Vinylformamid und N-Vinylacetamid;
- 15 - basische Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere die Ester von α,β-ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Monocarbonsäuren, vor allem Acrylsäure und Methacrylsäure, mit Aminoalkoholen, vor allem N,N-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkoholen, wie Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Di-20 methylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat;
- basische Amide von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere die N,N-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)amide von α,β-ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Monocarbonsäuren, vor allem Acrylsäure und Methacrylsäure, wie Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Dimethylamino-propylmethacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid.
- 30

Bevorzugte Monomere (b) sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, 4-Vinylpyridin, N-Vinylformamid und basische (Meth)Acrylsäureester und -amide, insbesondere N,N-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminoethyl(meth)acrylate, N,N-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminoethyl(meth)acrylamide, N,N-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminopropyl(meth)acrylate und N,N-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminopropyl(meth)acrylamide, unter denen N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat und N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid besonders hervorzuheben sind.

40 Besonders bevorzugte Monomere (b) sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol und Kombinationen von N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylimidazol.

Der Anteil der Monomere (b) an den erfindungsgemäßen Copolymeren beträgt 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%.

- 5 Als optionale Komponente (c) können die erfindungsgemäßen Copolymeren nichtionische monoethylenisch ungesättigte Monomere enthalten.

Geeignete Monomere (c) sind beispielsweise:

- 10 - Ester von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, vor allem Acrylsäure und Methacrylsäure, mit einwertigen C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoholen, sowie Hydroxalkylester von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, vor allem Acrylsäure und Methacrylsäure, mit zweiwertigen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoholen, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, sec.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl-(meth)acrylat und Hydroxypropyl(meth)acrylat;
- 15 - Amide von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, vor allem Acrylsäure und Methacrylsäure, mit primären und sekundären C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Aminen, wie (Meth)Acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Isopropyl(meth)acrylamid und N-Butyl(meth)acrylamid;
- 20 - Vinylester von gesättigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Carbonsäuren, wie Vinylacetat und Vinylpropionat;
- 25 - aliphatische und aromatische Olefine, wie Ethylen, Propylen, C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>- $\alpha$ -Olefine, insbesondere C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>- $\alpha$ -Olefine, z.B. Butylen, Isobutylen, Diisobuten, Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol, sowie auch Diolefine mit einer aktiven Doppelbindung, z.B. Butadien;
- 30 - ungesättigte Nitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril.

Bevorzugte Monomere (c) sind (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl)(meth)acrylate, Vinylacetat, Vinylpropionat, C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>- $\alpha$ -Olefine, Styrol und (Meth)Acrylnitril.

- 35 Besonders bevorzugte Monomere (c) sind Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat und Vinylacetat.

Ganz besonders bevorzugte Monomere (c) sind Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat und Vinylacetat.

Sind die Monomere (c) in den erfindungsgemäßen Copolymeren enthalten, so kann ihr Anteil bis zu 39 Gew.-%, bevorzugt von 2,5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 15 Gew.-%, betragen.

- 5 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Copolymere als optionale Komponente (d) anionische monoethylenisch ungesättigte Monomere enthalten.

Geeignete Monomere (d) sind beispielsweise:

- 10 -  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Monocarbonsäuren, die vorzugsweise 3 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure und Vinyl-essigsäure, und deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze;
- 15 - ungesättigte Dicarbonsäuren, die vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, wie Itaconsäure und Maleinsäure, deren Anhydride, wie Maleinsäureanhydrid, und deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze;
- 20 - Halbester von ungesättigten Dicarbonsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoholen, wie Itacon- und Maleinsäurehalbester;
- 25 - ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren, wie Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropan-sulfonsäure, Metallylsulfonsäure und m- und p-Styrolsulfonsäure;
- ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuren, wie Vinylphosphonsäure und m- und p-Styrolphosphonsäure.

Bevorzugte Monomere (d) sind Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure.

Besonders bevorzugte Monomere (d) sind Acrylsäure und Methacrylsäure.

- 30 Der Anteil der Monomere (d) an den erfindungsgemäßen Polymeren kann bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 2,5 Gew.-%, betragen.
- 35 Die erfindungsgemäßen Copolymere haben ein mittleres Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 2 000 bis 500 000 D, bevorzugt von 2 000 bis 250 000 D, besonders bevorzugt von 2 500 bis 100 000 D und ganz besonders bevorzugt von 4 000 bis 60 000 D.

- 40 Der K-Wert der erfindungsgemäßen Copolymere liegt üblicherweise bei 8 bis 70, insbesondere bei 10 bis 50, vor allem bei 12 bis 40 (gemessen in 1 gew.-%iger wäßriger

Lösung bei 25°C, nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, Seite 58-64 und 71-74 (1932)).

- Die erfindungsgemäßen Copolymeren können durch radikalische Polymerisation der 5 Monomere (a) und (b) sowie gewünschtenfalls (c) und/oder (d) hergestellt werden.

Sollen die erfindungsgemäßen Copolymeren auf (Meth)Acrylsäureestern oder -amiden (a) basieren, kann man jedoch z.B. auch so vorgehen, daß man (Meth)Acrylsäure in zu der molaren Menge des Monomers (a) äquivalenter Menge mit dem Monomer (b) 10 sowie gewünschtenfalls (c) und/oder (d) polymerisiert und das gebildete Copolymer anschließend mit Polyalkylenglykolen, die nicht endgruppenverschlossen, einseitig durch Alkyl-, Phenyl- oder Alkylphenylreste endgruppenverschlossen bzw. einseitig aminiert oder einseitig durch Alkyl-, Phenyl- oder Alkylphenylreste endgruppenverschlossen und einseitig aminiert sind, verestert bzw. aminiert.

15 Die radikalische Polymerisation der Monomere kann nach allen bekannten Methoden vorgenommen werden, wobei die Verfahren der Lösungspolymerisation und der Emulsionspolymerisation bevorzugt sind.

20 Vorteilhaft wird die Polymerisation in Wasser durchgeführt. Es können jedoch auch Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln oder organische Lösungsmittel allein als Reaktionsmedium verwendet werden.

Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind aliphatische und cycloaliphatische einwertige Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol, mehrwertige Alkohole, z.B. Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol, und Glycerin, Alkylether mehrwertiger Alkohole, z.B. Methyl- und Ethylether der genannten zweiwertigen Alkohole, sowie Etheralkohole, wie Diethylenglykol und Triethylenglykol, sowie cyclische 30 Ether, wie Dioxan.

Als Polymerisationsinitiatoren eignen sich sowohl thermisch als auch photochemisch (Photoinitiatoren) zerfallende und dabei Radikale bildende Verbindungen.

35 Unter den thermisch aktivierbaren Polymerisationsinitiatoren sind Initiatoren mit einer Zerfallstemperatur im Bereich von 20 bis 180°C, insbesondere von 50 bis 90°C, bevorzugt. Beispiele für besonders bevorzugte thermische Initiatoren sind anorganische Peroxoverbindungen, wie Peroxodisulfate (Ammonium- und vorzugsweise Natriumperoxodisulfat), Peroxosulfate, Percarbonate und Wasserstoffperoxid; organische Peroxoverbindungen, wie Diacetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctano-40 ylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(o-toloyl)peroxid,

- Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat; Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid.

Beispiele für geeignete Photoinitiatoren sind Benzophenon, Acetophenon, Benzoinether, Benzyldialkylketone und deren Derivate.

- Die Polymerisationsinitiatoren werden je nach den Anforderungen des zu polymerisierenden Materials üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, eingesetzt und können einzeln oder, zur Ausnutzung vorteilhafter synergistischer Effekte, in Kombination miteinander angewendet werden.

- Zur Begrenzung der Molmassen der erfindungsgemäßen Copolymere können bei der Polymerisation übliche Regler, z.B. Mercaptoverbindungen, wie Mercaptoethanol, Thioglycolsäure und Natriumdisulfit, zugesetzt werden. Geeignete Reglermengen liegen im allgemeinen bei 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere.

Die Polymerisationstemperatur liegt in der Regel bei 10 bis 200°C, vor allem bei 40 bis 140°C, insbesondere bei 50 bis 120°C.

- Die Polymerisation kann unter atmosphärischem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird sie jedoch in geschlossenem System unter dem sich entwickelnden Eigendruck vorgenommen.
- Die erfindungsgemäßen Copolymere eignen sich hervorragend zur Dispergierung und Sequestrierung von partikulären und löslichen pigmentierten Materialien in wässrigen Medien, insbesondere pigmenthaltigem Schmutz, wie er z.B. durch die färbenden Bestandteile von Tee, Kaffee, Rotwein, Obst und Obstsaften, Gemüse und Gras sowie Kosmetikprodukten hervorgerufen wird.
- Zu diesem Zweck können die erfindungsgemäßen Copolymere sowohl in Waschmitteln, Wäschevorbehandlungsmitteln und Reinigungsmitteln als auch in Zahnpflegemitteln und Körperpflegemitteln eingesetzt werden. Ebenso eignen sie sich als Hilfsstoffe für technische Prozesse, wie die Textilverarbeitung, Papierherstellung und -verarbeitung und Deinkingprozesse.

Von ganz besonderer Bedeutung ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Copolymeren in Waschmitteln und Reinigungsmitteln für die Entfernung von pigmentiertem Schmutz von Oberflächen aller Art. Üblicherweise werden die Copolymeren diesen Mitteln in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-% zugesetzt.

5

Bei den zu behandelnden Oberflächen kann es sich um strukturierte oder poröse Oberflächen, aber auch um glatte, gering strukturierte Oberflächen von flexiblen oder harten Materialien handeln.

- 10 Strukturierte und poröse Oberflächen können dabei von faserbasierten Materialien (Fasern, Garne, Gewebe, Vliese, u.a.) oder von porösen makroskopischen Materialien gebildet werden.

- 15 . Beispiele für faserbasierte Materialien sind Textilien und textile Oberflächen, d.h. alle Arten faserbasierter Gewebe, insbesondere Bekleidungs- und Dekorationsstoffe, Bezüge, wie Möbelbezüge, und Beläge, wie Teppichböden, aus Synthesefasern, wie Polyester, Polypropylen und Polyamid, Naturfasern, wie Baumwolle, Wolle und Seide, und/oder modifizierten Naturfasern, wie modifizierter Baumwolle, z.B. Viskose, und aus Mischgeweben der vorgenannten Fasern, wie Baumwollmischgeweben, z.B. Baumwolle/Polyester- und Baumwolle/Polyamid-Mischgeweben.
- 20

Beispiele für poröse Materialien sind Leder, vorzugsweise nicht oder nur gering oberflächenvergütete Leder, wie Wildleder, und Ledergegenstände, z.B. Lederbekleidung, Lederschuhe und Ledermöbel.

25

- Weitere Beispiele für poröse Materialien sind Hölzer, vorzugsweise nicht oder nur gering oberflächenvergütete Hölzer, und Holzgegenstände, z.B. unlackierte Möbel, offengeporige hölzerne Wand- und Bodenbeläge und Konstruktionsholz im Bau, und poröse Baumaterialien, wie Sichtbeton, Gasbeton, Verputze, unglasierte Keramik, Ziegel und
- 30 poröse Mineralien, z.B. Sandstein.

- Beispiele für glatte, gering strukturierte Oberflächen sind Oberflächen aus: Kunststoffen und Kunststoff- bzw. Kunstharzbeschichtungen, z.B. Möbel, Fassadenverkleidungen, Fahrzeuge, Geschirr aus Polypropylen, Polyvinylchlorid oder Polymethylmethacrylat und Bodenbeläge aus Polyvinylchlorid, Polypropylen oder Linoleum; Glas, z.B. Scheibenglas, glasierte Keramik, Flaschen und Glasgeschirr; Stein, z.B. Steinzeugfliesen und steinerne Fassadenverkleidungen; Metall, z.B. unlackierte Sichtblechverkleidungen, Roheisen- und Aluminiumkonstruktionen und galvanisierte bzw. verchromte Oberflächen;
- 40 Porzellan, z.B. Geschirr und Sanitärkeramik; Zähne;

geschlossenporig behandelte Hölzer und Leder, z.B. oberflächenvergütete Holzmöbel und Parkettböden sowie Möbelbezüge, Schuhe und Bekleidung aus oberflächenvergüteten Ledern;

- 5 Anstriche und Lackierungen auf verschiedensten Unterlagen, z.B. lackierte Fahrzeuge, Wandanstriche und lackierte oder gestrichene Möbel.

Die Behandlung der genannten Oberflächen kann durch Wäsche oder Reinigung erfolgen. Häufig kann es dabei zweckmäßig sein, die Oberflächen z.B. durch Einweichen oder Einsprühen zunächst vorzubehandeln. Beispielsweise ist es zur Entfernung hartnäckigen pigmenthaltigen Schmutzes von Textilmaterialien besonders vorteilhaft, die Schmutzflecken zunächst für eine Dauer von 5 min bis zu 24 h mit flüssigem Waschmittel, einem speziellen Wäschevorbehandlungsmittel oder konzentrierten Lösungen eines Waschmittelpulvers, das jeweils die erfindungsgemäß Copolymeren enthält, einzeweichen und die Textilmaterialien anschließend mit demselben oder einem anderen Waschmittel zu waschen.

Erfindungsgemäße flüssige Waschmittelformulierungen enthalten insbesondere folgende Komponenten:

- 20 (A) 0,05 bis 10 Gew.-% mindestens eines erfindungsgemäß Copolymers,
- (B) 0,5 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, anionischen und/oder kationischen Tensids,
- 25 (C) 0 bis 20 Gew.-% eines anorganischen Builders,
- (D) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders,
- (E) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe, wie Soda, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Faser- und Farbschutzadditive, Silicone, Farbstoffe, Bakterizide, organische Lösungsmittel, Löslichkeitsvermittler, Hydrotrope, Verdicker und/oder Alkanolamine und
- 35 (F) 0 bis 99,45 Gew.-% Wasser.

Erfindungsgemäße feste Waschmittelformulierungen haben vorzugsweise folgende Zusammensetzung:

- 40 (A) 0,05 bis 10 Gew.-% mindestens eines erfindungsgemäß Copolymers,

(B) 0,5 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, anionischen und/oder kationischen Tensids,

5 (C) 0,5 bis 50 Gew.-% eines anorganischen Builders,

(D) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders und

10 (E) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe, wie Stellmittel, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Faser- und Farbschutzadditive, Silicone, Farbstoffe, Bakterizide, Auflösungsverbesserer und/oder Sprengmittel,

15 wobei die Summe der Komponenten (A) bis (E) 100 Gew.-% ergibt.

Die erfindungsgemäßen festen Waschmittelformulierungen können in Pulver-, Granulat-, Extrudat- oder Tablettenform vorliegen.

20 Als nichtionische Tenside (b) eignen sich dabei vor allem:

- Alkoxylierte C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkohole, wie Fettalkoholalkoxylate, Oxoalkoholalkoxylate und Guerbet-alkoholethoxylate: Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid erfolgen. Es können Blockcopolymerisate oder statistische Copolymerne vorliegen. Pro mol Alkohol enthalten sie üblicherweise 2 bis 50 mol, vorzugsweise 3 bis 20 mol, mindestens eines Alkylenoxids. Bevorzugtes Alkylenoxid ist Ethylenoxid. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome.

30 - Alkyphenolalkoxylate, insbesondere Alkyphenolethoxylate, die C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylketten und 5 bis 30 mol Alkylenoxid/mol enthalten.

- Alkylpolyglucoside, die C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, vorzugsweise C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylketten und in der Regel 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5, Glucosideinheiten enthalten.

35 - N-Alkylglucamide, Fettsäureamidalkoxylate, Fettsäurealkanolamidalkoxylate sowie Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise:

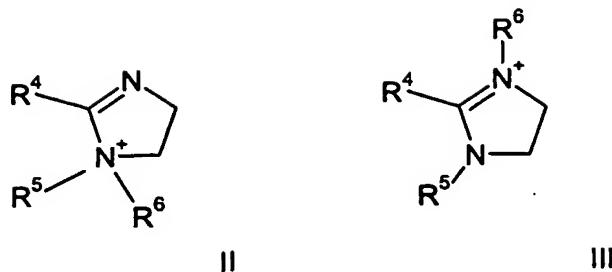
## 13

- Sulfate von (Fett)alkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18, Kohlenstoffatomen, insbesondere C<sub>8</sub>C<sub>11</sub>-Alkoholsulfate, C<sub>12</sub>C<sub>14</sub>-Alkoholsulfate, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholsulfate, Laurylsulfat, Cetylulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat.
- 5
- Sulfatierte alkoxylierte C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkohole (Alkylethersulfate): Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst einen C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-, vorzugsweise einen C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol, z.B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid.
- 10
- Lineare C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylbenzolsulfonate (LAS), vorzugsweise lineare C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate und -Alkyltoluolsulfonate.
- 15
- Alkansulfonate, insbesondere C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-, vorzugsweise C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkansulfonate.
  - Seifen, wie die Na- und K-Salze von C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Carbonsäuren.

Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Salze sind dabei z.B. Alkalimetallsalze, wie Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze, und Ammoniumsalze, wie Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

Als besonders geeignete kationische Tenside seien genannt:

- 25
- C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>-Alkylamine;
  - N,N-Dimethyl-N-(hydroxy-C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>-alkyl)ammoniumsalze;
- 30
- mit Alkylierungsmitteln quaternisierte Mono- und Di-(C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>-alkyl)dimethylammoniumverbindungen;
  - Esterquats, insbesondere quaternäre veresterte Mono-, Di- und Trialkanolamine, die mit C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäuren verestert sind;
- 35
- Imidazolinquats, insbesondere 1-Alkylimidazoliniumsalze der Formeln II oder III



in denen die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 5      R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>25</sub>-Alkenyl;  
 R<sup>5</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl;  
 R<sup>6</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder ein Rest R<sup>4</sup>-(CO)-X-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>- (X:-O- oder  
 -NH-; p: 2 oder 3),  
 wobei mindestens ein Rest R<sup>4</sup> C<sub>7</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl ist.

10     Als anorganische Builder eignen sich insbesondere:

- Kristalline und amorphe Alumosilikate mit ionenaustauschenden Eigenschaften, wie vor allem Zeolithe: Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere die Zeolithe A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht ist.
- Kristalline Silikate, wie insbesondere Disilikate und Schichtsilikate, z.B. δ- und β-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Die Silikate können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, bevorzugt sind die Na-, Li- und Mg-Silikate.
- Amorphe Silikate, wie Natriummetasilikat und amorphes Disilikat.
- Carbonate und Hydrogencarbonate: Diese können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Bevorzugt sind Na-, Li- und Mg-Carbonate und -Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat.
- Polyphosphate, wie Pentanatriumtriphosphat.

Als organische Cobuilder eignen sich vor allem:

- Niedermolekulare Carbonsäuren, wie Citronensäure, hydrophob modifizierte Citronensäure, z. B. Agaricinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure,

Bernsteinsäure, Imidobernsteinsäure, Oxybernsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentantetracarbonsäure, Alkyl- und Alkenylbernsäuren und Aminopolycarbonsäuren, z.B. Nitrilotriessigsäure,  $\beta$ -Alanindiessigsäure, Ethylenediamintetraessigsäure, Serindiessigsäure, Isoserindiessigsäure, N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure, Ethylenediamindibernsteinsäure und Methyl- und Ethylglycindiessigsäure.

- 5 - Oligomere und polymere Carbonsäuren, wie Homopolymeren von Acrylsäure und Asparaginsäure, Oligomaleinsäuren, Copolymeren der Maleinsäure mit Acrylsäure, 10 Methacrylsäure oder C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Olefinen, z.B. Isobuten oder langketigen  $\alpha$ -Olefinen, Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylether, Vinylacetat, Vinylpropionat, (Meth)Acrylsäureester von C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen und Styrol. Bevorzugt sind die Homopolymeren der Acrylsäure und Copolymeren von Acrylsäure mit Maleinsäure. Die oligomeren und polymeren Carbonsäuren werden in Säureform oder als Natriumsalz eingesetzt.

15 15 Geeignete Bleichmittel sind beispielsweise Addukte von Wasserstoffperoxid an anorganische Salze, wie Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborat-Tetrahydrat und Natriumcarbonat-Perhydrat, und Percarbonsäuren, wie Phthalimidopercapronsäure.

20 20 Als Bleichaktivatoren eignen sich z.B. N,N,N',N'-Tetraacetylethylenediamin (TAED), Natrium-p-nanoyloxybenzolsulfonat und N-Methylmorpholiniumacetonitrilmethylsulfat.

25 Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Proteasen, Lipasen, Amylase, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen.

30 30 Geeignete Farübertragungsinhibitoren sind beispielsweise Homo-, Co- und Ppropfpolymere von 1-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylimidazol oder 4-Vinylpyridin-N-oxid. Auch mit Chloressigsäure umgesetzte Homo- und Copolymeren des 4-Vinylpyridins eignen sich als Farübertragungsinhibitoren.

Waschmittelinhhaltsstoffe sind im übrigen allgemein bekannt. Detaillierte Beschreibungen sind z. B. in den WO-A-99/06524 und 99/04313; in Liquid Detergents, Editor: Kuo-Yann Lai, Surfactant Sci. Ser., Vol. 67, Marcel Decker, New York, 1997, p. 272-304, zu finden.

**Beispiele****I. Herstellung von erfindungsgemäßen Copolymeren**

5

**Copolymer 1**

- In einem 2l-Polymerisationsgefäß mit Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und 3 Tropftrichtern wurde eine Mischung von 610 g Wasser und 23,7 g N-Vinylimidazol vorgelegt und nach Spülen mit Stickstoff auf 80°C erhitzt. Dann wurden 176,3 g Methylpolyethylenglykolmethacrylat ( $M_n$  350) (Zulauf 1), 100 g einer 4 gew.-%igen wäßrigen Natriumdisulfatlösung (Zulauf 2) und eine Initiatormischung aus 4,0 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 80 g Wasser (Zulauf 3) kontinuierlich zugetropft (Zulauf 1 und 2 in 3 h, Zulauf 3 in 4 h). Nach beendeter Initiatorzugabe wurde das Reaktionsgemisch noch 1 h bei 80°C gerührt, dann wurde bei dieser Temperatur nochmals eine Initiatormischung aus 1 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 20 g Wasser in einer Portion zugegeben. Nach weiterem zweistündigen Röhren bei 80°C wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt.
- 20 Es wurde eine 20,3 gew.-%ige Polymerlösung mit einem K-Wert von 25,5 erhalten.

**Copolymer 2**

- In einem 2l-Polymerisationsgefäß mit Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und 4 Tropftrichtern wurde eine Mischung von 426,7 g Wasser und 16,3 g N-Vinylimidazol vorgelegt und nach Spülen mit Stickstoff auf 80°C erhitzt. Dann wurden 346,5 g einer 50 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Methylpolyethylenglykolmethacrylat ( $M_n$  1000) (Zulauf 1), eine Mischung von 10,5 g N-Vinylpyrrolidon und 100 g Wasser (Zulauf 2), 100 g einer 4 gew.-%igen wäßrigen Natriumdisulfatlösung (Zulauf 3) und eine Initiatormischung aus 4,0 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 80 g Wasser (Zulauf 4) kontinuierlich zugetropft (Zulauf 1, 2 und 3 in 3 h, Zulauf 4 in 4 h). Nach beendeter Initiatorzugabe wurde das Reaktionsgemisch noch 1 h bei 80°C gerührt, dann wurde bei dieser Temperatur nochmals eine Initiatormischung aus 1 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 20 g Wasser in einer Portion zugegeben. Nach weiterem zweistündigen Röhren bei 80°C wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es wurde eine 20,3 gew.-%ige Polymerlösung mit einem K-Wert von 30,3 erhalten.

### Copolymer 3

5 In einem 2l-Polymerisationsgefäß mit Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und 3 Tropftrichtern wurden 230 g handelsüblicher pH7-Phosphatpuffer vorgelegt und nach Spülen mit Stickstoff auf 80°C erhitzt. Dann wurden 540,0 g einer 50 gew.-%igen wässrigen Lösung von Methylpolyethylenglykolmethacrylat ( $M_n$  1000) (Zulauf 1), eine Mischung von 30,0 g N-Vinylpyrrolidon und 100 g Wasser (Zulauf 2) und eine Initiatormischung aus 6,0 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 80 g Wasser (Zulauf 3) kontinuierlich zugetropft (Zulauf 1 und 2 in 3 h, Zulauf 3 in 4 h). Nach beendeter Initiatorzugabe wurde das Reaktionsgemisch noch 1 h bei 80°C gerührt, dann wurde bei dieser Temperatur nochmals eine Initiatormischung aus 1,5 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 20 g Wasser in einer Portion zugegeben. Nach weiterem zweistündigen Rühren bei 80°C wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es wurde eine 31,4 gew.-%ige Polymerlösung mit einem K-Wert von 25,5 erhalten.

20 II. Anwendung von erfindungsgemäßen Copolymeren

Die schmutzdispersierende Wirkung der erhaltenen Copolymere wurde anhand der Entfernung von Tee- und Grasflecken von Baumwollgeweben getestet. Dazu wurden 25 die handelsüblichen standardisierten Baumwoll-Prüfgewebe EMPA 164 (Gras auf Baumwolle) und EMPA 167 (Tee auf Baumwolle) eingesetzt.

Alle Waschversuche wurden bei 40°C und einer Wasserhärte von 3 mmol Ca<sup>2+</sup>/l, Ca:Mg-Verhältnis 3:1 durchgeführt. Alle Waschzyklen dauerten 30 min.

30 Beispiel 1

Eine Lösung von jeweils 1,25 g der Copolymere 1 bis 3 in 100 ml deionisiertem Wasser wurde mit 0,05 N Natronlauge auf den pH-Wert 7 eingestellt.

35 Nach Messung der Remission bei 440 nm (EMPA 164) bzw. 480 (EMPA 167) mit einem Photometer Elrepho® 2000 (Datacolor) wurde jeweils ein Stück Prüfgewebe (Gewicht 1,25 g) in eine Petrischale gelegt und mit Hilfe einer Pipette mit jeweils 15 g der erhaltenen Polymerlösungen getränkt. Die Petrischale wurde dann verschlossen und 40 24 h im Dunkeln bei Raumtemperatur stehen gelassen.

Danach wurden die behandelten Prüfgewebe in einem Launder-O-meter mit 250 ml einer Waschflotte, die 3,5 g/l eines handelsüblichen Flüssigwaschmittels (Ariel Flüssig) enthielt, gewaschen. Nach Spülen und Trocknen wurde die Remission der Prüfgewebe erneut gemessen.

5

Zum Vergleich wurde die Remission von Prüfgewebe gemessen, bei dem alle Verfahrensschritte, jedoch ohne Zugabe der Copolymeren 1 bis 3 vorgenommen wurden.

Die jeweils erhaltenen  $\Delta R$ -Werte (Differenz zwischen Remission vor der Wäsche und  
10 Remission nach der Wäsche) sind in der unten folgenden Tabelle zusammengestellt.

#### Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurden der Copolymerlösung jeweils  
15 50 mg Trilon® A (Nitrilotriessigsäure-Natriumsalz) zugesetzt.

Die jeweils erhaltenen  $\Delta R$ -Werte sind in der unten folgenden Tabelle zusammenge-  
stellt.

20 Beispiel 3

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurden der Copolymerlösung jeweils  
50 mg Protease (Savinase®, Hersteller Novo Nordisk) zugesetzt.

25 Die jeweils erhaltenen  $\Delta R$ -Werte sind in der unten folgenden Tabelle zusammenge-  
stellt.

#### Beispiel 4

30 Die Copolymeren 1 bis 3 enthaltende Flüssigwaschmittel wurden hergestellt, indem 95 ml handelsübliches Flüssigwaschmittel (Ariel Flüssig) mit jeweils 5 ml einer 25 gew.-%igen Lösung des Copolymeren 1, 2 oder 3 in deionisiertem Wasser gemischt wurden.

35 Die Prüfgewebe wurden dann analog Beispiel 1 unter Verwendung von jeweils 0,8 g der erhaltenen Flüssigwaschmittel vorbehandelt und unter Verwendung von 250 ml einer Waschflotte, die 3,5 g/l Ariel Flüssig enthielt, gewaschen.

Die analog Beispiel 1 erhaltenen  $\Delta R$ -Werte sind in der folgenden Tabelle zusammen-  
gestellt.

40

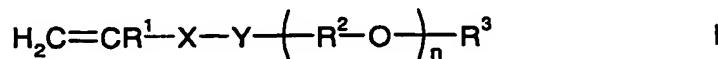
Tabelle

		$\Delta R$ (EMPA 164)	$\Delta R$ (EMPA 167)
Beispiel 1	Copolymer 1	18,4	3,5
Beispiel 1	Copolymer 2	18,6	4,3
Beispiel 1	Copolymer 3	16,7	4,9
Beispiel 1	ohne Polymer	15,2	3,0
Beispiel 2	Copolymer 1		8,6
Beispiel 2	Copolymer 2		9,8
Beispiel 2	Copolymer 3		11,3
Beispiel 2	ohne Polymer		7,6
Beispiel 3	Copolymer 1	23,4	
Beispiel 3	Copolymer 2	25,1	
Beispiel 3	Copolymer 3	22,1	
Beispiel 3	ohne Polymer	21,7	
Beispiel 4	Copolymer 1	8,8	11,5
Beispiel 4	Copolymer 2	10,2	12,2
Beispiel 4	Copolymer 3	9,8	11,9
Beispiel 4	ohne Polymer	8,3	10,7

## Patentansprüche

## 1. Wasserlösliche Copolymeren, die

- 5 (a) 60 bis 99 Gew.-% mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Poly-alkylenoxidmonomers der allgemeinen Formel I



10 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X -CH<sub>2</sub>- oder -C(O)-, wenn Y für -O- steht;  
 -C(O)-, wenn Y für -NH- steht;  
 -O- oder -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, wenn Y für eine chemische Bindung steht;

15 Y -O-, -NH- oder eine chemische Bindung;

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl;

R<sup>2</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenreste, die gleich oder verschieden sowie linear oder verzweigt sein können, wobei jedoch mindestens 50% der Reste R<sup>2</sup> für Ethylen stehen;

20 R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, Phenyl, p-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl)phenyl oder Wasserstoff;

n eine ganze Zahl von 6 bis 50,

- (b) 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtquaternisierten, mindestens ein Stickstoffatom enthaltenden, dipolaren Monomers,

- 25 (c) 0 bis 39 Gew.-% anderer nichtionischer monoethylenisch ungesättigter Monomere und

- (d) 0 bis 10 Gew.-% anderer anionischer monoethylenisch ungesättigter Mo-

30 nomere  
 einpolymerisiert enthalten und ein mittleres Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 2 000 bis 500 000 D aufweisen.

- 35 2. Copolymeren nach Anspruch 1, die als Monomer (a) mindestens ein Monomer der Formel I einpolymerisiert enthalten, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X -C(O)-;

Y -O- oder -NH-;

40 R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl;

$R^2$  Ethylen;  
 $R^3$  Methyl oder Wasserstoff;  
n eine ganze Zahl von 15 bis 25.

- 5 3. Copolymeren nach Anspruch 1 oder 2, die als Monomer (b) mindestens ein Monomer, ausgewählt aus der Gruppe der N-Vinylpyrrolidone, N-Vinylimidazole, N-Vinylcaprolactame, Vinylpyridine, N-Vinylformamide, N-Vinylacetamide, basischen (Meth)Acrylsäureester und -amide, einpolymerisiert enthalten.
- 10 4. Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 3, die als Monomer (b) mindestens ein Monomer, ausgewählt aus der Gruppe der N-Vinylpyrrolidone und N-Vinylimidazole, einpolymerisiert enthalten.
- 15 5. Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 4, die 90 bis 95 Gew.-% Monomer (a), 5 bis 15 Gew.-% Monomer (b), 0 bis 15 Gew.-% Monomer (c) und 0 bis 2,5 Gew.-% Monomer (d) einpolymerisiert enthalten.
- 20 6. Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 5, die ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 4000 bis 60 000 D aufweisen.
7. Verwendung von Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als Dispergiermittel und Sequestriermittel für pigmentierte Materialien.
- 25 8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den pigmentierten Materialien um pigmenthaltigen Schmutz handelt.
9. Verwendung von Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als Zusatz zu Waschmitteln, Wäschevorbehandlungsmitteln, Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, Zahncleaningmitteln und Körperpflegemitteln.
- 30 10. Verwendung von Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als Hilfsstoffe für die Textilverarbeitung, Papierherstellung und -verarbeitung und Deinkingprozesse.
- 35 11. Waschmittelformulierungen, die Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als Zusatz enthalten.

## 12. Flüssige Waschmittelformulierungen, enthaltend

- (A) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines Copolymers gemäß den Ansprüchen  
5 1 bis 6,
- (B) 0,5 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, anionischen und/oder  
kationischen Tensids,
- 10 (C) 0 bis 20 Gew.-% eines anorganischen Builders,
- (D) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders,
- (E) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe, wie Soda, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Faser- und Farbschutzadditive, Silicone, Farbstoffe, Bakterizide, organische Lösungsmittel, Löslichkeitsvermittler, Hydrotrope, Verdicker und/oder Alkanolamine und
- 15 (F) 0 bis 99,45 Gew.-% Wasser.

## 20 13. Feste Waschmittelformulierungen, enthaltend

- 25 (A) 0,05 bis 10 Gew.-% mindestens eines Copolymers gemäß den Ansprüchen  
1 bis 6,
- (B) 0,5 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, anionischen und/oder  
kationischen Tensids,
- 30 (C) 0,5 bis 50 Gew.-% eines anorganischen Builders,
- (D) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders und
- 35 (E) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe, wie Stellmittel, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Faser- und Farbschutzadditive, Silicone, Farbstoffe, Bakterizide, Auflösungsverbesserer und/oder Sprengmittel,
- 40 wobei die Summe der Komponenten (A) bis (E) 100 Gew.-% ergibt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ional Application No

EP2004/012967

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08F220/00 C11D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C08F C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/92451 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 6 December 2001 (2001-12-06) examples 23,24 -----	1-13



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

7 March 2005

Date of mailing of the International search report

14/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rouault, Y

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

**PCT/EP2004/012967****Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

**See the supplemental sheet**

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

**PCT/EP2004/012967**

**Box III**

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1 (in part) – 13 (in part)

Copolymers, uses and formulations using those copolymers, like those defined in claim 1, but not containing any monomers (c).

2. Claims 1 (in part) – 13 (in part)

Copolymers, uses and formulations using those copolymers, like those defined in claim 1, and containing monomers (c).

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**stional Application No  
.../EP2004/012967

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0192451 A	06-12-2001	AU 7497401 A WO 0192451 A1 US 2002022585 A1	11-12-2001 06-12-2001 21-02-2002

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

rvi/EP2004/012967

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08F220/00 C11D3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C08F C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/92451 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 6. Dezember 2001 (2001-12-06) Beispiele 23,24 -----	1-13

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. März 2005

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

14/03/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rouault, Y

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/012967

## Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1.  Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
  
2.  Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
  
3.  Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

## Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1.  Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2.  Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3.  Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4.  Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.  
 Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

**WEITERE ANGABEN**

**PCT/ISA/ 210**

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

**1. Ansprüche: 1(Teil)-13(Teil)**

Copolymere, Verwendungen und Formulierungen mit diesen Copolymeren, die wie in Anspruch 1 definiert sind, aber keine Monomere (c) enthalten.

---

**2. Ansprüche: 1(Teil)-13(Teil)**

Copolymere, Verwendungen und Formulierungen mit diesen Copolymeren, die wie in Anspruch 1 definiert sind, und Monomere (c) enthalten.

---

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

DE1/EP2004/012967

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0192451 A	06-12-2001	AU 7497401 A WO 0192451 A1 US 2002022585 A1	11-12-2001 06-12-2001 21-02-2002